



AUSLEGESCHRIFT 1 155 873

I 14618 IVa/22f

NOT
AVAILABLE

Vorlage	Ablage	31527N
Hauptantrag		
Eing.: 14. JUN 2000		
PA. Dr. Peter Fiebling		
Bearb.	Vorgelegt	

AI

ANMELDETAG: 28. MÄRZ 1958

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 17. OKTOBER 1963

1

Verfahren zur Herstellung
elektrolumineszierender Leuchtstoffe

Anmelder:

Jenoptik Jena G. m. b. H.,
Jena, Carl-Zeiss-Str. 1Dipl.-Phys. Dr. Christian Fritzsche, Jena,
ist als Erfinder genannt worden

2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leuchtstoffen, die durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes erregt werden können. Zur Herstellung solcher Leuchtstoffe eignet sich Zinksulfid, dem man — ähnlich wie bei Leuchtstoffen, die durch Licht angeregt werden — einen Aktivator, z. B. Kupfer, Silber oder Mangan zusetzt, worauf das Material einem Glühprozeß unterworfen wird.

Es sind Verfahren zur Herstellung von elektrolumineszierenden Leuchtstoffen aus Zinksulfid und Zinkoxyd bekannt, bei denen außer dem aus Kupfer bestehenden Aktivator noch Aluminium als Koaktivator in einem bestimmten Mischungsverhältnis zugesetzt wird und die Mischung in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre bei Temperaturen von 1000 bis 1200° C geglüht wird. Es sind auch Verfahren bekannt, bei denen das Material ohne Verwendung eines Koaktivators in oxydierender Atmosphäre geglüht wird. Je nach Wahl der Zusammensetzung der Leuchtstoffe oder des Herstellungsverfahrens ergeben sich verschiedene Lumineszenzfarben.

Die Erfindung richtet sich auf eine Verbesserung dieser bekannten Verfahren zur Herstellung von elektrolumineszierenden Leuchtstoffen, durch die eine sehr helle Lumineszenz des Leuchtstoffes erreicht wird. Gemäß der Erfindung wird dies dadurch ermöglicht, daß bei der Herstellung von elektrolumineszierenden Leuchtstoffen aus Zinkoxyd und Zinksulfid oder Mischungen des Zinksulfids mit Zinkselenid, Cadmiumsulfid oder Cadmiumselenid in Verbindung mit einem Aktivator und Aluminium als Koaktivator das Gemisch in HCl-haltiger Schwefelwasserstoffatmosphäre geglüht wird. Dabei können der Aktivator und der Koaktivator als Sulfate zugefügt werden.

Durch die gleichzeitige Anwendung eines Aktivators (z. B. Kupfer) und eines Koaktivators (Aluminium) unter der Einwirkung von Salzsäuredämpfen während des Glühprozesses, bei dem Temperaturen zwischen 1000 und 1200° C angewendet werden können, lassen sich nicht nur besonders helle Leuchtstoffe herstellen, sondern es besteht auch die Möglichkeit, ihnen durch die größere Anzahl der variablen Größen (Kupferkonzentration, Aluminiumkonzentration, Oxydzusatz und Chlorwasserstoffgehalt der Gasatmosphäre) je nach Anwendungszweck die gewünschten Eigenschaften zu geben, wie z. B. die besondere Eignung für Lichtverstärker.

Beispielsweise kann die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach folgendem Rezept durchgeführt werden: 19,4 g ZnS und 0,6 g ZnO mit 0,051 g CuSO₄ · 5 H₂O und 0,0987 g Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O

(beide in wäßriger Lösung) mischen, trocknen und 3 Stunden in der Kugelmühle mahlen, Substanz 1/2 Stunde bei 1200° C in einem H₂S-Strom glühen, der über 80° C warme Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 geleitet und mit Chlorkalzium getrocknet wird. Nach der Glühung langsam abkühlen, wobei die Dauer des Abkühlungsvorgangs mindestens 1/2 Stunde betragen soll. Kupfer- und Aluminiumgehalt können auch größer gewählt werden; der Kupfergehalt, bezogen auf Zink, kann in den Grenzen von 10⁻³ und 10⁻² Atomprozent und der Aluminiumgehalt zwischen 0,5 · 10⁻³ und 0,5 · 10⁻² Atomprozent liegen. An Stelle der Sulfate können auch andere Salze verwendet werden. Das geglühte Material wird dann in Essigsäure, Ammoniak, KCN-Lösung oder nacheinander in mehreren der genannten Substanzen gewaschen.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich elektrolumineszierende Leuchtstoffe herstellen, die eine mit den bisher bekannten Verfahren nicht erreichte Helligkeit der Lumineszenz zeigen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von elektrolumineszierenden Leuchtstoffen aus Zinkoxyd und Zinksulfid oder Mischungen des Zinksulfids mit Zinkselenid, Cadmiumsulfid oder Cadmiumselenid mit einem Aktivator und Aluminium als Koaktivator, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch in HCl-haltiger Schwefelwasserstoffatmosphäre geglüht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Aktivator und Koaktivator als Sulfate zugefügt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glühtemperatur zwischen 1000 und 1200° C liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material nach dem Glühprozeß mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde abgekühlt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kupfergehalt, bezogen auf Zink, zwischen 10^{-3} und 10^{-2} Atomprozent und

der Aluminiumgehalt zwischen $0,5 \cdot 10^{-3}$ und $0,5 \cdot 10^{-2}$ Atomprozent liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das geglühte Material in Essigsäure, Ammoniak, KCN-Lösung oder NaCN-Lösung oder nacheinander in mehreren der genannten Substanzen gewaschen wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Französische Zusatzpatentschrift Nr. 66 107;
USA.-Patentschrift Nr. 2 743 237.

Patent Application No. 1,155,873 published for Opposition

A Method for the Preparation of electro luminescing fluorenscent Substances

Applicant:

Jenoptik Jena G.m.b.H., Jena, Carl-Zeiss-Str. 1

Dipl Phys Dr Christian Fritsche, Jena,
has been named as being the inventor.

The invention refers to a method for the preparation of fluorenscent substances which may be stimulated by applying an electrical alternative field. Zinc sulfide is appropriate for the preparation of such fluorenscent substances, where, similar to such fluorenscent substances stimulated by light, an activator, for example copper, silver or manganee, is added and the material is subjected to an annealing process then.

Methods for the preparation of electro luminescent fluorenscent substances made of zinc sulfide and zinc oxide are known, where, apart from the copper activator, aluminium acting as coactivator is added in a certain mixing proportion in addition, and the mixture is annealed in a hydrogen sulfide atmosphere at temperatures of 1,000 through 1,200 degrees Celsius. Also, methods are known, where the material is annealed without utilization of a coactivator in an oxidizing atmosphere. Different luminescence colours are resulting thereof, depending on the selection of the composition of such fluorenscent substances or preparation process.

The invention refers to an improvement of these known methods for the preparation of electro luminescing fluorenscent substances, and based on this invention a very light luminescence of fluorenscent substances is achieved. In line with the invention this is achieved by the fact that during the preparation of electro luminescing fluorenscent substances of zinc oxide and zinc sulfide or mixtures of zinc sulfide with zinc selenide, cadmium sulfide and aluminium selenide in connection with an ~~activator and aluminium acting as a coactivator, the mixture is annealed in a HCl~~ containing hydrogen sulfide atmosphere. During this process the activator and the coactivator may be added as sulfates.

By using an activator (e.g. copper) and a coactivator (aluminium) at the same time under the influence of hydrochloric acid vapour during the annealing process, where temperatures between 1,000 and 1,200 degrees Celsius may be applied, it is not only possible to prepare very light fluorenscent substances, but it is also possible to give them the desired properties depending on the purpose of application based on the greater number of variable sizes (copper concentration, aluminium concentration, oxide addition and hydrogen chloride concentration of the gas atmosphere). For example, the particular suitability for light amplifiers.

For example, the method in accordance with the invention may be applied in line with the following prescription: 19.4 g of ZnS and 0.6 g of ZnO with 0.051g of

$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ and 0.0987 g of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ mix, dry (both in aqueous solution) and mill them for 3 hours in a ball mill; anneal substance for 30 minutes at 1,200 degrees Celsius in a H_2S flow which is directed over 80 degree Celsius hot hydrochloric acid by the specific gravity of 1.1 and dried with calcium chloride. Slowly cool down after annealing, where the cooling down process shall be at least for a period of 30 minutes. Also, a higher concentration of copper and aluminium may be selected; the concentration of copper relating to zinc may be within the limites of 10^{-3} and 10^{-2} atomic per cent, and the concentration of aluminium may be between 0.5×10^{-3} and 0.5×10^{-2} atomic per cent. Instead of sulfates other salts may be used as well. Then the annealed material is washed in acetic acid, ammonia, KCN solution or in several of these substances in succession.

By applying the method in accordance with the invention electro luminescent fluorenscent substances may be prepared showing a luminescence brightness which has not been achieved by means of those methods known until today.

Patent Claims:

1. A method for the preparation of electro luminescent fluorenscent substances of zinc oxid and zinc sulfide or mixtures of said zinc sulfide with zinc selenide, cadmium sulfide or cadmium selenide with an activator and aluminium acting as a coactivator, **characterized in** that the mixture is annealed in a HCl containing hydrogen sulfide atmosphere.
2. A method in accordance with claim 1, **characterized in** that the activator and the coactivator are added as sulfates.
3. A method in accordance with claim 1, **characterized in** that the annealing temperature is between 1,000 and 1,200 degrees Celsius.
4. A method in accordance with claim 1, **characterized in** that the material is cooled down for a period of at least 30 minutes following the annealing process.
5. A method in accordance with claim 1, **characterized in** that the concentration of copper relating to zinc is between 10^{-3} and 10^{-2} atomic per cent, and the concentration of aluminium is between 0.5×10^{-3} and 0.5×10^{-2} atomic per cent.
- ~~6. A method in accordance with claim 1, **characterized in** that the annealed material is washed in acetic acid, ammonia, KCN solution or NaCN solution or in severel of these substances in succession.~~

Printed Matters considered:

French additional Printed Patent Specification No. 66,107; U.S. Printed Patent Specification No. 2,743,237